

Partial Translation of JP 10-241691 A

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A battery with plural times reversibly chargeable
5 and dischargeable including a negative electrode, a positive
electrode and a nonaqueous electrolyte containing lithium salt,
characterized in that said positive electrode includes Li, O,
Mg as essential elements constituting an active material for
said positive electrode and has a layered or zigzag-layered
10 LiMeO_2 structure, wherein Me contains at least one type selected
from Mn, Co, Ni, Fe, and Mg exists at a position of Li in the
 LiMeO_2 structure.

...omitted...

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241691

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-354358

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor :
IGAWA MICHIO
TSURUOKA SHIGEO
YOSHIKAWA MASANORI
MURANAKA TADASHI
KOMATSU YOSHIMI
YAMAUCHI SHIYUUKO

(30)Priority

Priority number : 08343041 Priority date : 24.12.1996 Priority country : JP

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity, extend life time, and enhance rate characteristic, high temperature characteristic, and safety of a secondary battery positive electrode material by causing Li, O, Mg to be essential elements as the elements constituting positive electrode active material, and causing Mg to exist at a Li position in a layer-like or zigzag layer-like LiMeO₂ structure.

SOLUTION: Me is one kind from among Mn, Co, Ni, Fe. When Mg replaces Li, a crystal structure is stabilized in positive electrode active material, so that the desorption of the Li resulting from moisture absorption particularly or the mixing of the Me into the position of the Li can be prevented. Thereby, regardless of the high or low of humidity in a handling environment at a burning time or an electrode manufacturing time, it is possible to obtain a stable composite material and electromagnetic performance. Since Mg has an action as a sintering prevention agent, the coarse crystal grains can be suppressed. When the coarse grains are produced, structure stress resulting from expansion and contraction cannot be alleviated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241691

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|---------|------|
| H 0 1 M | 4/58 | H 0 1 M | 4/58 |
| | 4/02 | | 4/02 |
| | | | C |
| | | | D |
| 10/40 | | 10/40 | A |
| | | | Z |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-354358 | (71) 出願人 | 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997)12月24日 | (72) 発明者 | 井川 享子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-343041 | (72) 発明者 | 鶴岡 重雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (32) 優先日 | 平8(1996)12月24日 | (72) 発明者 | 吉川 正則 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 小川 勝男 |

最終頁に続く

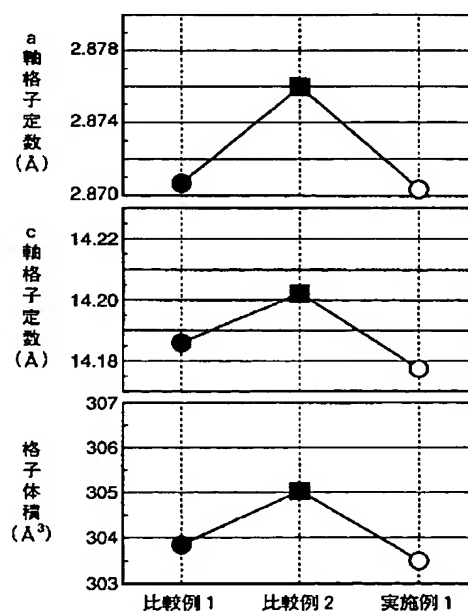
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 パーソナルコンピュータや携帯電話の電源として有用な電池を提供すること。

【解決手段】 電池のうちでも、非水電解質を用いたリチウム二次電池を用いる。特に、リチウム二次電池の電池特性である容量、寿命、レート特性、または高温特性の改善を可能とする正極の材料について改良することによって目的を達成する。具体的には、L i サイトの一部を置換することである。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつLiMeO₂構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴とする電池。

【請求項2】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極活物質の-40℃以下における電子伝導率が1S/m以上であり、好ましくは100S/m以上であることを特徴とする電池。

【請求項3】正極活物質として、活物質の電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、50℃から-196℃の温度範囲において0もしくは負であり、好ましくは40℃から-20℃の温度範囲において0もしくは負であることを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 $c_{1,max}$ と最小値 $c_{1,min}$ との変化率 $(c_{1,max} - c_{1,min})/c_{1,min}$ が、0.03以下であることを特徴とする電池。

【請求項5】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、Li_{0.5}MeO₂のc軸格子定数の最大値 $c_{2,max}$ と、Li_{0.2}MeO₂のc軸格子定数の最小値 $c_{2,min}$ との変化率 $(c_{2,max} - c_{2,min})/c_{2,min}$ が、0.01以下であることを特徴とする電池。

【請求項6】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記

正極活物質は、Li_{0.5}MeO₂のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、Li_{0.2}MeO₂のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差が、0.1以内であることを特徴とする電池。

【請求項7】正極活物質として、一般式Li_zMg_wNi_xM_yN_zO₂（但しMはMn、Co、Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、y、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.2$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、y、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、y、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項8】正極活物質として、一般式Li_zMg_wCo_xN_zO₂（但し、NはNi、Mn、Fe、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項9】正極活物質として、一般式Li_zMg_wMn_xN_zO₂（但し、NはNi、Co、Fe、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項10】正極活物質として、一般式Li_zMg_wFe_xN_zO₂（但し、NはNi、Co、Mn、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、B

i, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲)で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1, 2記載の電池。

【請求項11】負極活物質として、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素質材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料、および/または、これらカーボン材料に、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、および/または、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の導電性高分子材料、および/または、 $Li_xFe_2O_3$, $Li_xFe_3O_4$, Li_xWO_2 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコ

ゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の無機材料を用いる請求項1, 2に記載の電池。

【請求項12】電解液として、プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、および/または、これらのハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒と、 $LiClO_4$, $LiBF_4$, Li

PF_6 , $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム塩との混合溶液、および/または、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1, 2記載の電池。

【請求項13】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用する請求項1, 2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ(ペンコンピュータと呼ばれるものも含む)や携帯情報端末(Personal Digital Assistant, あるいはPersonal Intelligent Communicator, あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信(モバイル・コンピューティング)が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車に関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料は、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xFeO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 などの遷移金属の酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示されている Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 等の二次電池正極は

10 Li 金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自己放電特性や高温特性などの点でまだ十分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面でも問題があった。

【0006】従来、正極の高容量化、長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す) で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること (特開平2-306022号)、あるいは化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_a$ (MはCo, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$) で示される複合酸化物を用いること (特開平7-29603号) が開示されている。また、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとしては、 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.10$) で示される複合酸化物を使用することが (特開平7-176302号)、また、容量、サイクル特性を改善するものとしては、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$) で示される複合酸化物を使用する (特開平6-283174号) ことなどが開示されている。また、サイクル特性を改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-y-z}\text{O}_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$, $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$, $a = 2$) で示される複合酸化物を用いること (特開平8-185863号) などが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択

される1種又は2種以上の元素を表わす) で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では十分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.10$) で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_a$ (MはCo, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$) で示される複合酸化物を用いる場合、容量、サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$) で示される複合酸化物を使用する場合や化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-y-z}\text{O}_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$, $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$, $a = 2$) で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善のあらゆる電池特性の面で有効な改善方法が望まれる。

【0008】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の一部又は望ましくは全部の改善を図ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてLi, O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の LiMeO_2 構造を有し、かつMeがMn, Co, Ni, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ LiMeO_2 構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴とする。層状構造としては、例えば $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型で示される六方晶層状構造がある。これは $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の酸化物イオンの立方最密充填の垂直方向に交互に陽イオンが規則配列した構造である。ジグザグ層状構造としては、斜方晶ジグザグ層状構造がある。これは立方最密充填配列中の八面体位置の半分をMeイオンが占め、 MeO_6 八面体が稜を共有して二重鎖を形成し、この二重鎖がお互いに稜を共有してジグザグに連結した二次元面からなる層状構造をいう。Liの位置にMgが存在するかどうかを確認する方法としては、EXAFS測定、中性子回折測定、X線回折測定、及びリートベルトやFEFFなどの解析手法によって得られる。また、M

g^{2+} のイオン半径は Li^+ のイオン半径よりも小さく、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} のイオン半径よりも大きい。そのため、 Li の位置に Mg が存在していれば、格子定数、及び格子体積は Mg が存在しない場合、あるいは Mg 量が少ない場合に比べて収縮するし、 Me の位置に Mg が存在していれば、格子定数、及び格子体積は Mg が存在しない場合、あるいは Mg 量が少ない場合に比べて膨張する。これらのことから、 Mg がどの位置に存在しているかを格子定数、及び格子体積の変化によって確認できる。

【0010】 Li 位置に Mg が存在するように合成するためには、 Li と Mg を直接合成する方法が好ましい。最も避けるべき方法としては、 Me と Mg を湿式で直接合成した Me と Mg の複合原料を作製することである。この原料を使用して合成する方法では、 Me 位置に Mg が混入しやすいため、 Li 位置に Mg を存在させることが難しくなる。

【0011】 Mg の原料としては、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化マグネシウムから選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。また、マグネシウム原料とマグネシウムを除くその他のすべての原料とを最後に混合した後、焼成、及び／または粉碎、及び／または分級することによって得られる。

【0012】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極活物質の $-40^\circ C$ 以下における電子伝導率が $1 S/m$ 以上であり、好ましくは $100 S/m$ 以上であることを特徴とする。従来の正極活物質では $-40^\circ C$ 以下における電子伝導率は $0.1 S/m$ 以下と極めて小さかったのに対し、本発明の正極活物質では従来に比べて非常に大きい値を示す。

【0013】さらに、正極活物質として、活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、 $50^\circ C$ から $-196^\circ C$ の温度範囲において0もしくは負であり、好ましくは $40^\circ C$ から $-20^\circ C$ の温度範囲において0もしくは負であることを特徴とする。従来の正極活物質では $40^\circ C$ 以上の高温側に比べて $-20^\circ C$ 以下の低温側ほど電子伝導率が低く、活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が正である、すなわち半導体的な伝導性を示したのに対し、本発明の正極活物質では $40^\circ C$ 以上の高温側に比べて $-20^\circ C$ 以下の低温側ほど電子伝導率が高い、もしくは変わらない、すなわち活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が0もしくは負であり、金属的な伝導性を示す。

【0014】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構

造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでの c 軸格子定数の最大値 $c1_{max}$ と最小値 $c1_{min}$ との変化率 $(c1_{max} - c1_{min})/c1_{min}$ が、0.03以下であることを特徴とする。変化率 $(c1_{max} - c1_{min})/c1_{min}$ が、0.03よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子が崩壊してサイクル寿命が短い。

10 【0015】さらに、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、 $Li_{0.5}MeO_2$ の c 軸格子定数の最大値 $c2_{max}$ と、 $Li_{0.5}MeO_2$ の c 軸格子定数の最小値 $c2_{min}$ との変化率 $(c2_{max} - c2_{min})/c2_{min}$ が、0.01以下であることを特徴とする。 $Li_{0.5}MeO_2$ では、 $LiMeO_2$ に比べて Li の存在量が少ないため、 O 層と O 層の間に斥力が働いて、 c 軸格子定数は膨張する。このとき、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の $LiMeO_2$ 相が存在する場合には、 c 軸格子定数の中でも最大値を選択し、これを $c2_{max}$ とする。一方、 $Li_{0.5}MeO_2$ では $Li_{0.5}MeO_2$ に比べて、イオン半径の小さい Me^{2+} がイオン半径の大きい Me^{3+} よりも多く存在するため、 c 軸格子定数は先の場合とは反対に収縮する。このときも、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の $LiMeO_2$ 相が存在する場合には、 c 軸格子定数の中でも最小値を選択し、これを $c2_{min}$ とする。本発明では、この2つの値から求められる変化率 $(c2_{max} - c2_{min})/c2_{min}$ が、0.01以下であることを特徴とする。0.01よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

20 【0016】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、 $Li_{0.5}MeO_2$ の a 軸格子定数 $a1$ に対する c 軸格子定数 $c1$ の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、 $Li_{0.5}MeO_2$ の a 軸格子定数 $a2$ に対する c 軸格子定数 $c2$ の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差が、0.1以内であることを特徴とする。 a 軸格子定数 a に対する c 軸格子定数 c の割合、すなわち c/a の変化が小さいものほど、格子体積の変化が小さく、充放電反応の繰返しによる結晶のストレスが抑制される。特に c/a の最大値と最小値の差が0.1以内であることが望ましい。 $Li_{0.5}MeO_2$ の a 軸格子定数 $a1$ に対する c 軸格子定数 $c1$ の割合の最大値

$(c1/a1)_{1.0}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{1.0}$ との差が、0.1を越える場合には充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【0017】(1)本発明の電池および正極は、一般式 $Li_xMg_yNi_zM_vN_2O_2$ (但しMはMn, Co, Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, y, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.2$ の数を表わす)で示される複合酸化物用いることを特徴とする。望ましくはw, v, x, y, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, y, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0018】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0019】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_yNi_zM_vN_2O_2$ で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。Li量を表わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2より多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0020】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲で

あり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0021】また、Ni量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0022】MはMn, Co, Feから選ばれた少なくとも1種で、yの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0.05 \leq y \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq y \leq 0.15$ の範囲である。yの値が0.05未満の場合、Mの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、また熱安定性も悪く安全性に劣ることから好ましくない。また、yの値が0.5を越える場合にも容量が低下して好ましくない。Mの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいyの値は $0.05 \leq y \leq 0.15$ の範囲である。

【0023】NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはSi, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはSi, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi, Al, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.2$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.2を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0024】(2)また、本発明の電池および正極は、一般式 $Li_xMg_yCo_zN_2O_2$ (但し、NはNi, Mn, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.$

10

20

30

40

50

$0.01 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは w , v , x , y , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0025】本発明の新規な正極活物質は Li の位置に Mg が存在することから、 w は1以上の値をとり得ないはずであるが、実際には Li は焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めた Li 量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰の Li は正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO$ 、構造内には取り込まれてはならず、あくまで、 Li の位置に Mg が存在する構造をとっている。

【0026】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_yCo_xN_zO_2$ で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。 Li 量を表わす w の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ である。望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電により Li イオンのディインターカレーションが起こり w の値は小さくなり、放電により Li イオンのインターカレーションが起こり w の値は大きくなる。 Li 量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、 w の値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0027】また、 Mg 量を表わす v の値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。 v の値が0.001未満の場合、 Mg の効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、 v の値が0.02を超える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 Mg の効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましい v の値が $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0028】また、 Co 量を表わす x の値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.8$

5の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。 x の値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、 x の値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましい x の値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0029】 N は Ni , Mn , Fe , Si , Al , Ca , Cu , P , In , Sn , Mo , Nb , Y , Bi , B から選ばれた少なくとも1種で、好ましくは Ni , Mn , Fe , Si , Al , Ca , Cu , Sn , P , In , B から選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくは Ni , Mn , Fe , Si , Al , P , In , B から選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくは Si , Al , P , B から選ばれた少なくとも1種である。 z の値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。 z の値が0.5を超える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 N の効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましい z の値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0030】(3)さらに、本発明の電池および正極は、一般式 $Li_xMg_yMn_xN_zO_2$ (但し、 N は Ni , Co , Fe , Si , Al , Ca , Cu , P , In , Sn , Mo , Nb , Y , Bi , B から選ばれた少なくとも1種を表わし、 w , v , x , z はそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0031】本発明の新規な正極活物質は Li の位置に Mg が存在することから、 w は1以上の値をとり得ないはずであるが、実際には Li は焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めた Li 量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰の Li は正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO$ 、構造内には取り込まれてはならず、あくまで、 Li の位置に Mg が存在する構造をとっている。

【0032】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_yMn_xN_zO_2$ で示されるものであって、 Li 量を表わす w の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq$

1.15の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0033】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0034】また、Mn量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0035】NはNi, Co, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, Co, Fe, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはNi, Co, Fe, Si, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.5を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0036】(4) また、本発明の電池および正極は、

一般式 $Li_xMg_yFe_zN_zO_2$ (但し、NはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0037】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0038】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_yFe_zN_zO_2$ で示されるものであってLi量を表わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0039】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0040】また、Fe量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0041】NはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはNi, Co, Mn, Si, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.5を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0042】電解液は、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化合物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , 低級脂肪酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマ、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサ

イド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【0043】負極には、アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質では、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料や、これらカーボン材料に、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物等導電性高分子材料、 $Li_xFe_2O_3$, $Li_xFe_3O_4$, Li_xWO_3 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好ましい。

【0044】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0045】本発明の正極活物質を用いることにより、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善等のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化

が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0046】具体的に本発明の作用を説明する。本発明の正極活物質は、リチウムの挿入、脱離が容易な層状、もしくはジグザグ層状構造であることから、大電流での充放電に優れた特性を示す。さらに、本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換した構造を持っている。Liは1価であるから、2価のMgがLiの位置に置換すると、Liの空格子点が生成し、そこにOから引き寄せられた電子が入り込み、Oに正孔が導入される。この正孔を使って電子が容易に移動できることから、本発明の正極活物質は電子伝導性が従来の材料よりも優れた特徴を有する。これらは、ホール効果の測定からも確認でき、ホール係数がSi並の高い値を示すことから伝導性の高い材料であることが証明されている。

【0047】本発明の正極活物質の電子伝導率は従来の正極活物質に比べて、10～100倍も大きく、場合によっては、低温において電子伝導率が高くなる金属的な挙動を示す。

【0048】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換した構造であることから、充電時にLiが脱離した後もLi層内にMgが脱離せずに存在しているため、これが柱となり大きな構造変化、もしくは格子の体積変化が起こらない(ピラー効果)。LiMeO₂はLiがMeの1/2の量脱離したLi_{0.5}MeO₂まではLi層を挟んでいるO層とO層の間の電子密度がLiの脱離とともに増加するため、その反発力によって膨張する。Li_{0.5}MeO₂よりもさらにLiが脱離すると、3価のMe量よりも電荷密度の高い4価のMe量の方が増加し、Me層とO層とが引き付けられて、先とは反対に収縮する。層状、もしくはジグザグ層状構造を持つLiMeO₂ではこれら膨張、収縮は主としてc軸格子定数の変化に大きく現われる。また、これらはLiが脱離する充電時に起き、Liが挿入される放電時にはこれとは全く逆の変化をたどる。この膨張、収縮が充放電のたびに繰り返されると格子が崩壊して寿命となる。従来の正極活物質ではこの膨張率、収縮率が高かったために、格子に対するストレスが大きく、サイクル寿命が短かった。

【0049】本発明の正極活物質ではLiの位置にMgを置換させることにより、Oに導入された正孔がLi層を挟んでいるO層とO層の間の電子密度を低下させてO層とO層との間の反発力を抑制させることができる。これによって、Liの脱離に伴う膨張が抑制される。さらに、Oに導入された正孔がO層の電子密度を低下させるため、電荷密度の高い4価のMeが増加したMe層とO層との引力を抑制させることができる。これによって、Li_{0.5}MeO₂からLiを脱離させたときの収縮が大幅に抑制される。

【0050】本発明の正極活物質では充電時における膨張から収縮への変化はc軸格子定数のみに現われ、格子

体積の変化は極めて小さい。そのため、格子のストレスが著しく抑制され、寿命が大幅に延長する。

【0051】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換することによって結晶構造が安定化するために、特に吸湿によるLiの脱離や、Liの位置へのMeの混入が防止できる。これにより、焼成時や電極作製時の取扱い環境における湿度の高低にかかわらず、安定した合成材料、および電極性能を得ることができる。また、Mgは焼結防止剤としての作用があるため、結晶粒の粗大化を抑制できる。粗大な結晶粒ができると、前述の充電時における膨張、収縮による構造ストレスを緩和できないために、容易に結晶粒に亀裂が生じ、寿命が短い。Mgの置換はこうした粗大粒の生成を抑制できる。

【0052】さらに、Mn、Co、FeはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。Mg、Mo、Cu、Al、Cs、Siは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充電時における過電圧を低下させることができる。

【0053】また、B、P、Siマイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。Ca、Y、Nb、Al、Mg、B、Siは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安定性を改善できる。また、Si、In、Sn、Mg、Ca、Biによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。

【0054】

【発明の実施の形態】

(比較例1) 正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂を用いて、LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuKα線源を用い、2θが15～90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2θの測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数とcos²θとの関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の

測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。

【0055】(比較例2)正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂中に10原子%のCoと1原子%のMgを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH)₂を用いてLiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と $\cos^2 \theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。比較例1と比較してa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積いずれも大きいことから、Niの位置にMgが置換している。

【0056】(実施例1)正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、及びMg(NO₃)₂を用いてLiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定

数と $\cos^2 \theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。比較例1及び2と比較してa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積いずれも大きいことから、Liの位置にMgが置換している。

【0057】(実施例2)正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、及びMg(SH)₂を用いてLiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と $\cos^2 \theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂型の層状構造であることを確認した。実施例1とほぼ同じa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積が得られたことから、Liの位置にMgが置換している。

【0058】(比較例3)図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として比較例1及び2の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、4.7ton/cm²の圧力で直径15mm、厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスプッター装置(E-1030型、日立社製)を用いてPt-Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ペレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5ton/cm²の圧力を加えてネジ止めた。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被

覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度(-196℃)の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど低く、-40℃においては0.02~0.1 S/mと低い。また、電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、グラフには記載していないが、50℃から-196℃の温度範囲において正であり、40℃から-20℃の温度範囲においても正である。

【0059】(実施例3)図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として実施例1の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、4.7 ton/cm²の圧力で直径15mm、厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスバッター装置(E-1030型、日立社製)を用いてPt-Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04 torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ベレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5 ton/cm²の圧力を加えてネジ止めた。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度(-196℃)の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど高く、-40℃においては1000 S/m以上と高い。また、電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、50℃から-196℃の温度範囲において負であり、40℃から-20℃の温度範囲においても負である。

【0060】(実施例4)正極活物質として実施例1の材料を使用しこれと、バインダー、及び導電剤を85:5:10の重量比で混合し、得られた合剤を厚さ20μmの硬化処理アルミニウム箔に塗布した。導電剤には比表面積が270 m²/gの人造黒鉛を用いた。バインダーにはポリフッ化ビニリデンを使用し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にPVDFを溶解させた溶液を用いて正極活物質と導電剤の混合物に添加した。塗布後の電極を、80℃で2時間乾燥してNMPを揮発させた後、1.5 ton/cm²の圧力でプレスし、真空中120℃で16時間乾燥した。電極面積は1.0 cm×1.0 cmで、合剤密度は2.8~3.1 g/cm³の範囲であり、こ

の時の活物質重量は約20mgである。

【0061】充放電試験は図4に示した構成でステンレス鋼板45により両面からネジ止めされたセルをガラス容器47に設置して行った。セルは、露点が-67℃以下のArグローブボックス中で、ステンレス鋼板(SUS304)45、セパレータ(ポリエチレン製微孔膜)41、対極(Li金属)46、セパレータ41、参照極(Li金属)43、セパレータ41、正極44、セパレータ41、ステンレス鋼板45の順に積層し、ネジ止めた後、端子48を接続してガラス容器47内に収納した。セパレータ41と正極44は予め電解液42を充分に含浸させた。電解液42としては、六フッ化リン酸リチウムと体積比1:2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒によって、LiPF₆の濃度が1Mの溶液となるように調製したものを使用した。電流密度0.55 mA/cm²の定電流で正極活物質1gに対して一定の容量(50, 100, 150, 200, 220, 250 mAh/g, 274 mAh/g)まで充電し、1時間休止後、電極を取り出して、1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、風乾したものを使用して、X線回折を測定した。図5にc軸格子定数の変化を、図6にa軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変化を示す。

【0062】一方、正極材料として実施例1の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0063】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。図7に本実施例による電池構造の一例を示す。微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。電池缶74内部の上下にはそれぞれの電極が電池缶74あるいは電池内蓋75に接触してショートすることがないように絶縁性のフィルム(インシュレータ)78を設置してある。負極端子76は電池缶74に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。また、電池内蓋75には安全弁(電流遮断弁)79が接続され、10気圧以上の内圧上昇によって安全弁(電流遮断弁)79が変形し両者の電氣的接触が断たれるようになっている。電解液には1molのLiPF₆を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充

電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を数回繰り返して、1400mAで4.2Vまで充電し、これを電池容量の100%を充電した状態として、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。さらに、1400mAで2.7Vまで放電し、これを電池容量の100%を放電した状態として、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、LiがMe1モルに対して0.87モル(Liの脱離量Xでは0.12モル)から0.19(Liの脱離量Xでは0.80モル)までの領域であった。

【0064】図5より、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 $c_{1,max}$ と最小値 $c_{1,min}$ との変化率 $(c_{1,max} - c_{1,min}) / c_{1,min}$ を求めると、その値は0.02と小さい。また、 $Li_{0.3}MeO_2$ のc軸格子定数の最大値 $c_{2,max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のc軸格子定数の最小値 $c_{2,min}$ との変化率 $(c_{2,max} - c_{2,min}) / c_{2,min}$ も0.01と小さい。図6より、 $Li_{0.3}MeO_2$ のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差も0.1の範囲内にある。

【0065】(比較例4)正極活物質として比較例1及び2の材料を使用し、実施例4と同様にしてX線回折を測定した。図8に比較例1の材料を使用した場合のc軸格子定数の変化を、図9にa軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変化を示す。また、図10に比較例2の材料を使用した場合のc軸格子定数の変化を、図11にa軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変化を示す。

【0066】一方、正極材料として比較例1及び2の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0067】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶74に正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液には1molのLiPF₆を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に

取り付けて実施例4と同様の直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を数回繰り返して、1400mAで4.2Vまで充電し、これを電池容量の100%を充電した状態として、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。さらに、1400mAで2.7Vまで放電し、これを電池容量の100%を放電した状態として、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、比較例1の材料ではLiがMe1モルに対して0.89モル(Liの脱離量Xでは0.11モル)から0.22(Liの脱離量Xでは0.78モル)までの領域であり、さらに、LiがMe1モルに対して0.30モル(Liの脱離量Xでは0.70モル)よりも減少すると六方晶が2相に分離した。比較例2の材料ではLiがMe1モルに対して0.90モル(Liの脱離量Xでは0.10モル)から0.23(Liの脱離量Xでは0.77モル)までの領域であった。

【0068】図8及び図10より、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 $c_{1,max}$ と最小値 $c_{1,min}$ との変化率 $(c_{1,max} - c_{1,min}) / c_{1,min}$ が、0.039~0.050と大きい。また、 $Li_{0.3}MeO_2$ のc軸格子定数の最大値 $c_{2,max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のc軸格子定数の最小値 $c_{2,min}$ との変化率 $(c_{2,max} - c_{2,min}) / c_{2,min}$ も0.040~0.058と大きい。図9及び図11より、 $Li_{0.3}MeO_2$ のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差も0.20~0.27と大きい。

【0069】(実施例5)正極材料として表1から表8に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0070】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶74に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液には1molのLiPF₆を1リットルのエチレンカーボ

10

20

30

40

50

ネットとジェチルカーボネットの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて実施例4と同様の直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を5回繰り返し、5回目の放電容量を表1に示した。サイクル寿命は5回目の放電容量を100%として70%の容量に達した時のサイクル回数を調べたものであり、同じく表1に示す。レート特性では充電条件に関しては1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧で充電し、放電条件に関しては*

*280mAで2.7Vまで放電する0.2C放電と4200mAで2.7Vまで放電する3C放電をそれぞれ行い、0.2C放電における容量を100%として3C放電における容量比を%で表1に表示した。また、過充電試験では、2800mAの定電流で充電しつづけた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。釘刺し試験では1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電した電池を速さ5mm/secで釘を電池に貫通させた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。

【0071】

【表1】

表 1

| | 正極組成 | 結晶系 (mAh) | 容量 | 寿命(回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|------|---|--------------|------|-------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.019}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1440 | 710 | 83 | 7.2 | 8.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.019}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1520 | 790 | 91 | 5.1 | 1.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1500 | 810 | 80 | 4.8 | 7.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 850 | 82 | 0.2 | 0.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 770 | 81 | 0.3 | 0.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 710 | 85 | 0.1 | 0.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.019}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1390 | 670 | 79 | 2.7 | 1.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.019}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 680 | 81 | 1.9 | 2.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1420 | 650 | 71 | 1.6 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 700 | 79 | 1.0 | 1.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 680 | 87 | 0.8 | 0.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 720 | 85 | 8.4 | 5.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.002}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 550 | 74 | 5.2 | 12.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.25}\text{Mg}_{0.001}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_2$ | 層状 | 1380 | 510 | 79 | 4.7 | 2.6 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 580 | 84 | 9.5 | 9.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 540 | 91 | 3.2 | 3.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1430 | 590 | 79 | 5.9 | 1.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 620 | 88 | 7.7 | 4.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1640 | 660 | 75 | 0.6 | 0.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 680 | 85 | 0.8 | 0.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.19}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1530 | 690 | 78 | 11.2 | 10.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 670 | 91 | 4.4 | 2.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1420 | 700 | 81 | 2.7 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1520 | 760 | 89 | 3.4 | 2.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 740 | 88 | 2.7 | 1.2 |

| | 正 極 組 成 | 結晶系 (nH) | 容 量 | 寿 命 (回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電倍率 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|------|---|-------------|------|---------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 780 | 75 | 8.5 | 5.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1360 | 730 | 69 | 7.8 | 5.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1440 | 690 | 71 | 5.1 | 2.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 640 | 81 | 9.5 | 8.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 800 | 76 | 5.5 | 3.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1570 | 750 | 89 | 7.8 | 15.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 650 | 85 | 6.1 | 2.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 740 | 84 | 8.5 | 8.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 770 | 86 | 0.5 | 0.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1560 | 780 | 87 | 0.9 | 0.6 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 740 | 85 | 6.2 | 2.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1590 | 880 | 77 | 4.6 | 4.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 820 | 85 | 1.3 | 0.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 620 | 91 | 2.5 | 4.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 600 | 89 | 7.7 | 5.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1490 | 880 | 90 | 10.8 | 2.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.78}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.01}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ | 層状 | 1520 | 810 | 81 | 4.2 | 13.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 410 | 49 | 9.8 | 4.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1280 | 360 | 80 | 18.2 | 12.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 380 | 27 | 86.8 | 68.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1340 | 460 | 43 | 75.1 | 36.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1290 | 480 | 36 | 85.4 | 45.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1340 | 410 | 76 | 8.2 | 5.3 |

表 3

| | 正 極 組 成 | 結晶系 (mAh) | 容 量 | 寿命(回) | 3 C容量/ 0.2 C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|-------|--|--------------|------|-------|----------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 490 | 81 | 9.2 | 2.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1420 | 590 | 94 | 8.1 | 6.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1430 | 510 | 87 | 10.8 | 5.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1560 | 650 | 88 | 0.2 | 0.2 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 670 | 85 | 0.8 | 0.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 610 | 82 | 0.1 | 0.4 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1490 | 770 | 73 | 2.7 | 9.9 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 780 | 86 | 1.7 | 7.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1520 | 750 | 76 | 1.6 | 5.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 600 | 86 | 1.5 | 2.1 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1470 | 580 | 89 | 5.8 | 6.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1610 | 620 | 83 | 6.4 | 4.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 650 | 79 | 7.2 | 15.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 610 | 77 | 3.7 | 8.6 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 680 | 68 | 2.5 | 6.2 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 640 | 89 | 5.2 | 7.9 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1490 | 690 | 74 | 6.9 | 4.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1460 | 720 | 85 | 7.8 | 5.1 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1450 | 760 | 76 | 9.5 | 6.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Po}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1590 | 780 | 81 | 0.2 | 0.6 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Po}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 690 | 92 | 0.1 | 0.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Po}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1490 | 650 | 96 | 9.0 | 5.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Po}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1520 | 750 | 81 | 8.9 | 5.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Po}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1490 | 560 | 86 | 7.6 | 7.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 540 | 83 | 7.3 | 9.2 |

【0074】

【表4】

表 4

| | 正 型 組 成 | 結晶系 (mAh) | 容 量 | 寿命(回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|-------|--|--------------|------|-------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1500 | 550 | 78 | 18.8 | 10.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1560 | 580 | 79 | 11.8 | 15.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 650 | 81 | 8.1 | 12.0 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 670 | 81 | 5.5 | 18.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 620 | 86 | 9.5 | 13.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1670 | 660 | 89 | 4.8 | 15.2 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1640 | 720 | 75 | 3.1 | 2.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1610 | 640 | 74 | 5.5 | 8.9 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1880 | 670 | 76 | 7.5 | 3.7 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1660 | 580 | 87 | 4.9 | 5.5 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1670 | 540 | 85 | 3.2 | 6.1 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1690 | 680 | 91 | 6.7 | 9.1 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1640 | 580 | 90 | 8.5 | 7.3 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1570 | 520 | 88 | 8.7 | 5.1 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1610 | 660 | 87 | 1.1 | 1.0 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$ | 層状 | 1690 | 800 | 81 | 11.0 | 6.8 |
| 実施例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.84}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ | 層状 | 1620 | 610 | 86 | 8.2 | 9.3 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1390 | 210 | 59 | 19.8 | 16.2 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1200 | 160 | 70 | 23.2 | 72.8 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 180 | 57 | 56.8 | 58.2 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1240 | 360 | 71 | 35.1 | 16.0 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1190 | 380 | 16 | 45.4 | 65.0 |
| 比較例 5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1140 | 210 | 66 | 68.2 | 15.3 |

【0075】

【表5】

表 5

| | 正 価 組 成 | 結晶系 (nm) | 容 量 | 寿命(回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 初回試験 発火率(%) |
|------|--|-------------|------|-------|--------------------|-----------------|----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1440 | 510 | 83 | 7.1 | 8.6 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1420 | 590 | 81 | 5.2 | 1.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1510 | 520 | 85 | 4.9 | 7.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 650 | 83 | 0.5 | 0.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1560 | 570 | 85 | 0.5 | 0.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1580 | 510 | 84 | 0.9 | 0.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1450 | 570 | 89 | 2.8 | 2.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1420 | 580 | 85 | 1.3 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1460 | 750 | 75 | 1.1 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1420 | 500 | 72 | 1.1 | 2.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1480 | 580 | 88 | 0.9 | 0.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 520 | 84 | 8.1 | 5.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1410 | 650 | 84 | 5.3 | 12.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 610 | 89 | 4.8 | 2.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1450 | 480 | 84 | 9.1 | 9.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 550 | 92 | 3.3 | 3.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1450 | 570 | 89 | 5.1 | 1.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 520 | 85 | 7.1 | 4.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.001}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1460 | 560 | 85 | 9.2 | 8.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1530 | 660 | 84 | 0.5 | 0.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1600 | 670 | 88 | 0.2 | 0.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 570 | 92 | 5.4 | 2.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1460 | 500 | 82 | 2.8 | 1.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1510 | 560 | 85 | 3.1 | 2.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1490 | 540 | 84 | 2.8 | 1.1 |

【0076】

【図6】

表 6

| | 正 極 組 成 | 結 晶 系 (nmh) | 容 量 | 寿 命 (回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|------|--|----------------|------|---------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1450 | 680 | 91 | 8.7 | 5.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.019}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1470 | 630 | 89 | 7.1 | 15.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1540 | 590 | 81 | 5.1 | 2.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1450 | 540 | 91 | 9.4 | 8.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1580 | 500 | 86 | 5.4 | 3.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.019}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1460 | 550 | 79 | 7.9 | 15.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1510 | 550 | 85 | 6.4 | 2.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1540 | 540 | 94 | 8.6 | 8.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1550 | 570 | 76 | 5.7 | 3.7 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1480 | 580 | 88 | 1.3 | 1.7 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1490 | 540 | 83 | 1.5 | 2.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1530 | 580 | 86 | 1.1 | 4.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1510 | 520 | 88 | 1.7 | 0.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1490 | 520 | 89 | 1.5 | 4.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1500 | 500 | 87 | 1.1 | 5.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1480 | 580 | 81 | 11.6 | 2.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{0.84}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ | 層 状 | 1620 | 510 | 84 | 11.1 | 3.2 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1510 | 310 | 48 | 9.5 | 4.5 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1270 | 260 | 81 | 18.2 | 12.4 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1500 | 280 | 22 | 86.0 | 68.1 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1300 | 260 | 45 | 75.5 | 36.1 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1200 | 280 | 26 | 85.3 | 45.5 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1310 | 210 | 56 | 8.8 | 5.8 |

【0077】

【表7】

表 7

| | 正 極 組 成 | 結晶系 (nmh) | 容 量 | 寿命 (回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|------|---|--------------|------|--------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{gCo}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gSi}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1410 | 510 | 88 | 9.5 | 10.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gSi}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1400 | 990 | 91 | 5.1 | 1.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gB}_{0.01}\text{gMg}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1440 | 810 | 80 | 4.8 | 7.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1550 | 750 | 82 | 0.2 | 0.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gO}_{0.05}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 670 | 61 | 0.3 | 0.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMn}_{0.05}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.05}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1550 | 610 | 85 | 0.8 | 0.4 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gCo}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1390 | 770 | 79 | 2.7 | 1.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1380 | 780 | 81 | 1.9 | 2.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gCo}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1480 | 750 | 71 | 1.6 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gCo}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1360 | 700 | 79 | 1.0 | 1.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | 層状 | 1390 | 680 | 87 | 0.8 | 0.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gAl}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1440 | 720 | 85 | 8.4 | 5.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gCo}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1350 | 550 | 74 | 5.2 | 12.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1380 | 610 | 79 | 4.7 | 2.6 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gCo}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1380 | 680 | 64 | 9.5 | 9.2 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1380 | 640 | 91 | 3.2 | 3.9 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.2}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | 層状 | 1360 | 690 | 79 | 5.9 | 1.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.2}\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gCu}_{0.2}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1340 | 620 | 88 | 7.7 | 4.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gCo}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gP}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1390 | 660 | 75 | 9.6 | 8.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gP}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1570 | 780 | 85 | 4.8 | 3.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.15}\text{gCo}_{0.05}\text{gMg}_{0.01}\text{gP}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1540 | 790 | 68 | 14.2 | 10.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gP}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1380 | 770 | 91 | 4.4 | 2.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gMn}_{0.1}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gP}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1360 | 600 | 81 | 2.7 | 1.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMn}_{0.05}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gP}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1540 | 660 | 89 | 3.4 | 2.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{gNi}_{0.1}\text{gMn}_{0.05}\text{gMg}_{0.01}\text{gB}_{0.01}\text{gCa}_{0.01}\text{O}_2$ | 層状 | 1410 | 640 | 88 | 2.7 | 1.2 |

【0078】

【表8】

表 8

| | 正 極 組 成 | 結 晶 系 (nm) | 容 量 | 寿命(回) | 3C容量/ 0.2C容量(%) | 過充電試験 発火率(%) | 釘刺し試験 発火率(%) |
|------|---|---------------|------|-------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1450 | 660 | 77 | 2.5 | 5.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1380 | 530 | 91 | 7.8 | 15.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1390 | 590 | 79 | 5.8 | 2.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1440 | 540 | 81 | 9.1 | 8.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1490 | 750 | 76 | 5.5 | 3.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.02}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1480 | 650 | 87 | 7.8 | 11.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1480 | 590 | 85 | 6.1 | 9.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1580 | 540 | 84 | 8.5 | 7.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1470 | 770 | 89 | 5.5 | 6.5 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1470 | 490 | 91 | 1.9 | 6.6 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1460 | 520 | 81 | 1.4 | 5.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1520 | 580 | 89 | 1.8 | 9.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1580 | 620 | 85 | 2.2 | 8.3 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1440 | 520 | 89 | 0.2 | 7.1 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$ | 層 状 | 1590 | 500 | 88 | 3.2 | 9.0 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1440 | 480 | 81 | 5.2 | 8.8 |
| 実施例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ | 層 状 | 1510 | 610 | 89 | 4.2 | 2.3 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1300 | 330 | 32 | 9.8 | 8.2 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1200 | 210 | 71 | 18.2 | 19.8 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1410 | 120 | 18 | 86.8 | 68.9 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1140 | 260 | 56 | 75.1 | 76.7 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$ | ジグザグ層状 | 1400 | 280 | 65 | 85.4 | 55.1 |
| 比較例5 | $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ | 層 状 | 1330 | 310 | 66 | 8.2 | 25.3 |

【0079】(比較例5)正極材料として前記表中に比較例5として示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20 μ のアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30 μ の銅箔の両面に塗布した。

【0080】実施例5と同様にして電池を作製した。容量、寿命、レート特性、過充電試験、釘刺し試験を評価した。結果を表2に示す。実施例5と比較して極端に低い特性が存在する。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、レート特性や、高温特性、安全性の改善の電池特性の一部又は全部の面で優れた特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】格子体積及び格子定数の変化を示す図である。

【図2】電子伝導率測定セルの概略図である。

【図3】伝導率の温度依存性を示す図である。

【図4】充放電試験セルの概略図である。

【図5】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格

子定数の変化を示す図である。

41

【図6】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。

【図7】電池構造の一例を示す図である。

【図8】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

【図9】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数/a軸格子定数の変化を示す図である。

【図10】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

【図11】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸×10

42

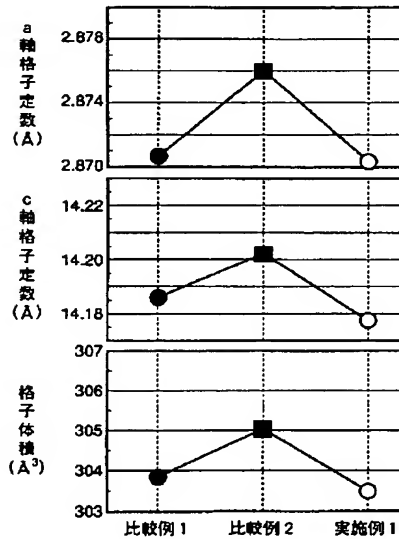
* 格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。

【符号の説明】

21…端子、22…Agペースト、23…正極ペレット、24…ステンレス銅板、25…ポリエチレンフィルム、26…ラミネートフィルム、41、71…セパレータ、42…電解液、43…参照極、44、72…正極、46…対極、73…負極、74…電池缶、75…電池内蓋、76…負極端子、77…正極端子、78…フィルム、79…安全弁。

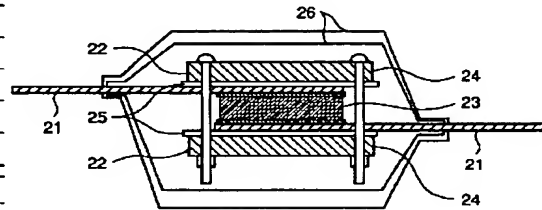
【図1】

図 1



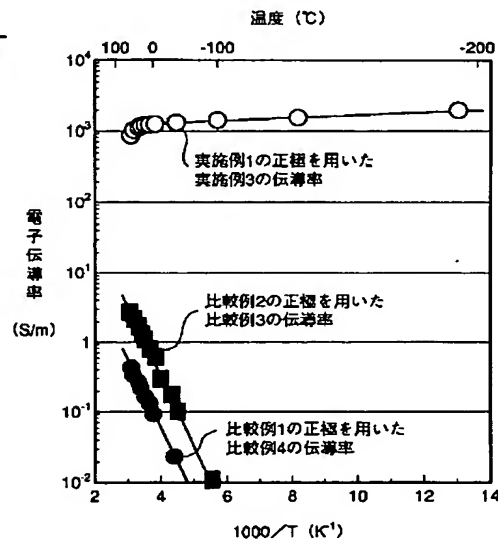
【図2】

図 2



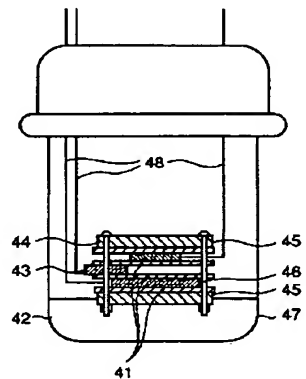
【図3】

図 3

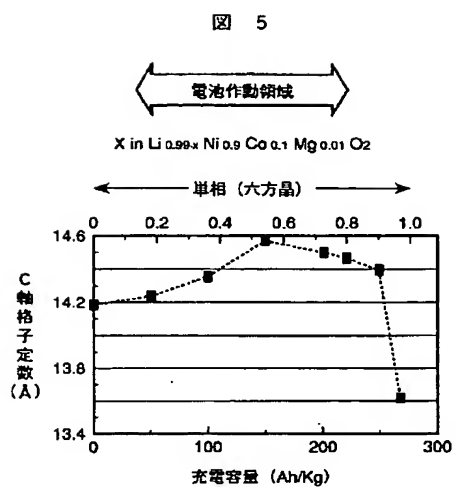


【図4】

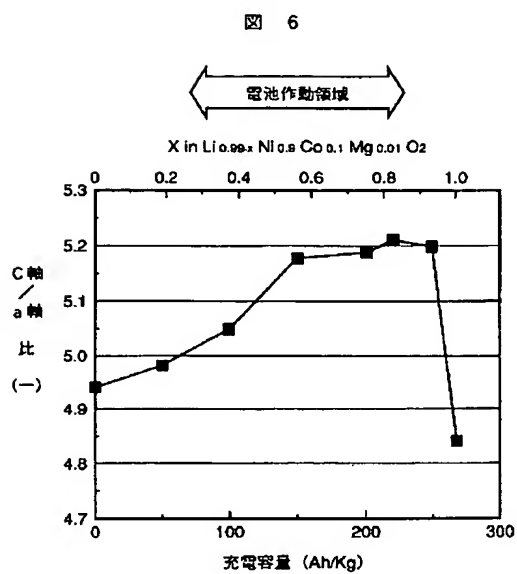
図 4



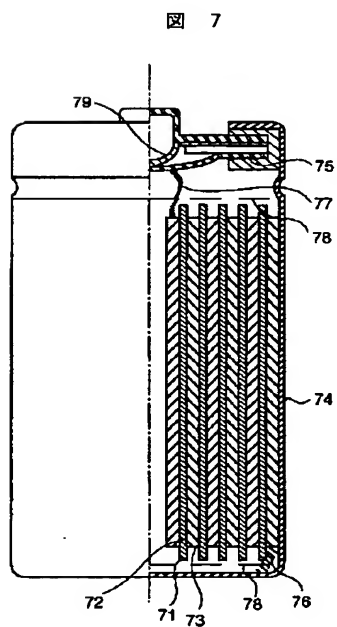
【図5】



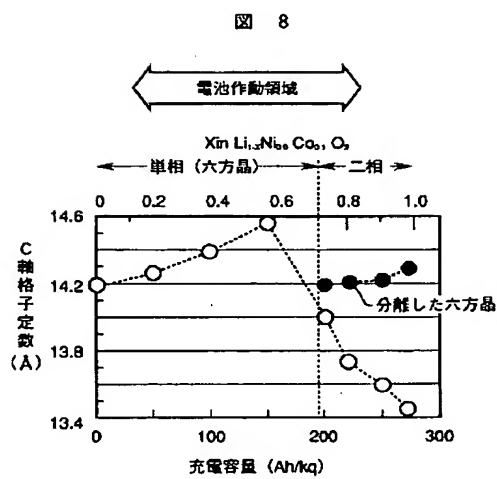
【図6】



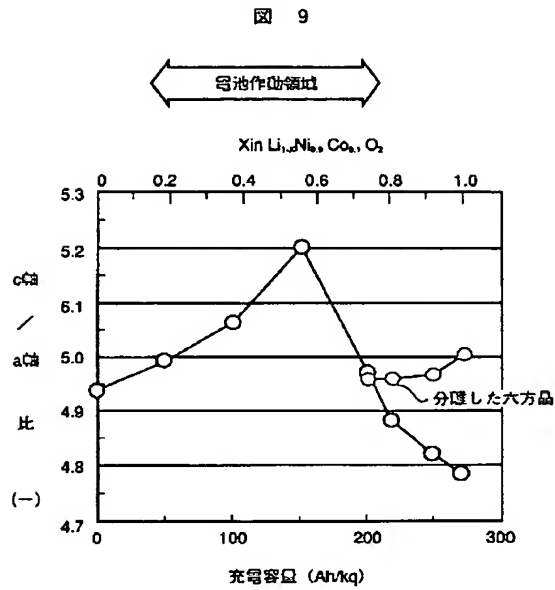
【図7】



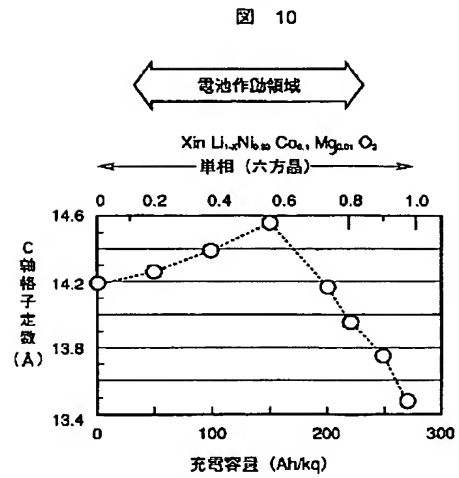
【図8】



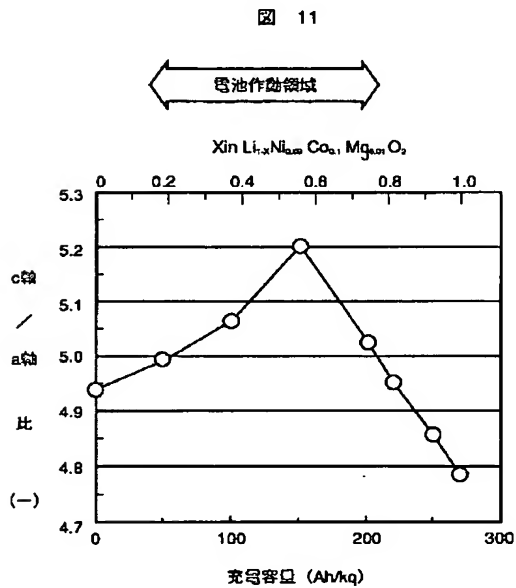
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40

B

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小松 誼
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山内 修子
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内